

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—108126

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 G 63/22

識別記号

庁内整理番号  
7919—4 J

⑭ 公開 昭和57年(1982)7月6日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 8 頁)

## ⑮ ポリエステルの製造法

⑯ 特 願 昭55—183138

⑰ 出 願 昭55(1980)12月24日

⑱ 発 明 者 坂本征二  
町田市小川一丁目15番地9⑲ 発 明 者 西村哲夫  
横浜市緑区市ケ尾町1722番地

⑳ 発 明 者 遠藤一夫

横浜市緑区つつじが丘3番地3

㉑ 発 明 者 杉田哲也  
四日市市曙二丁目1番2—45㉒ 発 明 者 池山孝一  
鈴鹿市岸岡町1700—106㉓ 出 願 人 ダイアホイル株式会社  
東京都千代田区丸の内二丁目5  
番2号

㉔ 代 理 人 弁理士 長谷川一 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ポリエステル製造法

## 2. 特許請求の範囲

- (1) エチレンテレフタレート単位を主たる構成成分とし、反応系で析出した微粒子を含有するポリエステルを、回分法により、エステル化またはエステル交換反応後重縮合反応によつて製造する方法において、重縮合反応槽に残存する前回バッチの残存ポリエステルをエチレングリコール、ビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレート及びその低重合体から選ばれる化合物の一種以上を用いて解重合したのち、エステル化またはエステル交換反応生成物をリン化合物の存在下重縮合反応を行うことを特徴とするポリエステルの製造法。
- (2) 反応系で析出した微粒子が、重縮合反応以前の任意の段階のポリエステル生成反応系に、カルシウム化合物及び/またはリチウム化合物

物を添加することにより得られたものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明はフィルム形成性ポリエステルの製造法に関するものである。

今日工業的に使用されているポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートの二軸配向フィルムは高度の結晶性、高軟化点を有し、強伸度、屈曲強度、耐薬品性、耐候性、耐熱性等の点で優れた性質を有しており産業上広く利用されている。

ポリエステルフィルムは各用途に応じその要求特性が異なるが、普遍的に望まれる特性はフィルム取扱い時の作業性に優れ、且つ透明性を損なわないことである。

従来ポリエステルフィルムの易滑性を向上させる方法として大きく二つの方法が知られている。一つは添加法と呼ばれる方法で特に重縮合反応初期あるいは溶融押出工程時無機化合物被

粒子、例えばカオリン、タルク、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム等を配合しフィルムを得る方法である。

このポリエステルに対し不活性な微粒子を添加する方法は比較的易滑性付与効果は優れているが、往々にして不用な粗大粒子が混入してしまい。この粗大粒子を除去するためには必ず分級操作が、また必要に応じその前処理としての粉碎操作が必要となるので操作が煩雑となる。しかもこのような操作を行なつたとしてもなお粗大粒子の混入は避けられないし、また一般に無機化合物は有機物であるポリエステル中に均一に分散させることが難しく分散不良による凝集粒子が存在してしまふ。

これら粗大粒子や凝集粒子が存在するとフィルム外観を著しく損なうし品質上の問題を引起してしまふ。例えば磁気テープ用においてはドロップアウトの原因となり、コンデンサー用においては耐電圧不良の原因となる。

添加法と対比される今一つの方法は析出法と

フィルム用の場合は減産用の場合と異なり、多品種少量生産が常であるので、いわゆる回分法が採られることが多い。

従つて、回分法で能率良く安定した品質のポリエステルを生産することが工業的に必須要件となる。

また近年以前にも増して厳しいフィルム品質が要求されるようになり、就中フィルムの各用途、各番手毎の滑り性、透明性、更には表面粗度の安定性が強く望まれるようになった。

ところで本発明者らの知るところによれば、析出法において、金属化合物及びリン化合物を用いて得られたポリエステルに対し不活性な析出粒子を特定量含有するポリエステルを回分法で製造せんとした場合、製造バッチ毎のわずかの操作条件の変動によりしばしば析出粒子の粒子量、粒子径が変化し、最終的に得られるフィルムの品質を一定に保つことが極めて困難なのである。

即ち、かかる回分法においては通常エステル

と呼ばれる方法で、ポリエステル中に反応系で微粒子を形成、析出せしめる方法である。

例えばエステル化またはエステル交換反応中もしくはその前後にリチウム化合物またはカルシウム化合物を添加し重縮合末期ポリエステルに不溶性の塩の微粒子として沈澱させる方法である。(以下この反応系で析出した粒子を単に析出粒子と呼ぶ。)

これら析出粒子により滑り性を改良する方法は簡便で工業的に容易に実施できるため現在広く採用されている。この場合、析出粒子の粒子量、粒子径を調節するためには反応系にリン化合物を添加すれば良いことが知られている。

リン化合物を併用すると、析出粒子が適度に微細化されしかも析出粒子の屈折率がフィルムのそれに近くなると共に延伸した場合粒子の周辺に発生する空隙も小さくなるので、滑り性と透明性との関係が著しく改善されることもまた良く知られている。

ところで、現在ポリエステルの生産において

化もしくはエステル交換反応槽と重縮合槽の二つの反応槽を用いて各々で繰り返し操作を行なうが、この場合重縮合槽においては得られるポリエステルが高粘性のため、壁面、底部あるいは攪拌翼上に各バッチ毎に不確定な量の前回のバッチのポリエステルが残存してしまふ。この残存ポリエステルの各バッチ毎に洗浄し重縮合槽底部から抜き出すことは、作業性及びポリエステル歩留りの面から極めて経済的に不利であるため、通常残存ポリエステルのあるまま次のバッチの重合が開始される。

この場合、本発明者らの知見によれば、残存ポリエステルの存在する状態で次の重合を行なうと、金属化合物及びリン化合物の量が一定、即ち前回と同一であるにも拘わらず、次の析出粒子の核の発生及び成長を左右すると考えられる残存ポリエステル中の析出粒子の量や粒径が必ずしも一定でないため安定した析出粒子が得られなくなつてしまふ。

本発明者らはかかる欠点を排除し、回分法に

よつて工業的に有利に滑り性、透明性とも優れたポリエステルを製造する方法を確立すべく鋭意検討を行なつた結果、重縮合反応槽に残存する前回バッチの残存ポリエステルを特定の方法で解重合した後リン化合物を添加し、次いで重縮合反応を行なうならば極めて安定して高品質のポリエステルを製造し得ることを見出し本発明に到達したものである。

すなわち本発明はエチレンテレフタレート単位を主たる構成成分とし、反応系で析出した微粒子を含有するポリエステルの、回分法により、エステル化またはエステル交換反応後重縮合反応によつて製造する方法において、重縮合反応槽に残存する前回バッチの残存ポリエステルのエチレングリコール、ビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレート及びその低重合体から選ばれる化合物の一種以上を用いて解重合したのち、エステル化またはエステル交換反応生成物をリン化合物の存在下重縮合反応を行うことを特徴とするポリエステルの製造法に存する。

とは、例えば80モル%以上がエチレンテレフタレート単位であるポリエステルの指す。

なお本発明のポリエステルには本発明の要件を満たす範囲において、難燃剤、着色防止剤、制電剤、耐熱剤、耐候剤などの各種の改質剤が含まれていても良い。

ポリエステルは通常上述した原料からエステル化またはエステル交換反応を行い、次いで重縮合反応を行うことによつて得られるが、本発明は回分法で、析出粒子を含有するポリエステルの製造する場合に効果を発揮する。

析出粒子を含有するポリエステルは既に良く知られており、通常以下のように金属化合物、例えばリチウム化合物またはカルシウム化合物あるいはその双方とリン化合物の併用によつて製造される。

① 金属化合物の一種以上の存在下、エステル化またはエステル交換反応を行ない、反応が実質的に終了した後重縮合槽に移送する。この場合必要に応じ、重縮合反応槽に移送する

以下本発明を更に詳細に説明する。

本発明のエチレンテレフタレート単位を主たる構成成分とするポリエステルとは、テレフタル酸を生成成分とするジカルボン酸またはその低級アルキルエステルとエチレングリコールを生成成分とするグリコールから得られ、ジカルボン酸の一部を他の酸成分、例えばテレフタル酸以外のジカルボン酸またはオキシカルボン酸、例えばイソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタリンジカルボン酸、p-ヒドロキシエトキシ安息香酸、アジピン酸、セバシン酸及びこれらのエステル形成性誘導体で置き換えても良い。

またポリエステル原料のグリコール成分としては、エチレングリコールを主対象とするが、その一部を他のグリコール成分、例えばトリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール等で置き換えても良い。

いずれにしても本発明でいうエチレンテレフタレートを主たる構成成分とするポリエステルの

前後に、さらに上記金属化合物と同種または異種の金属化合物を加えてもよい。

② エステル化またはエステル交換反応が実質的に終了した後、重縮合槽に移送する前後に金属化合物を添加する。

そして、上記金属化合物を添加後、リン化合物を添加して重縮合を行うことによつて得られる。

この場合用いるリチウム化合物としてはエステル化またはエステル交換生成物に溶解するものなら良く、例えば酢酸、プロピオン酸、酪酸の如き脂肪族カルボン酸の塩、安息香酸、p-メチル安息香酸の如き芳香族カルボン酸の塩、更にエチレングリコール、プロピレングリコール等のリチウムグリコラートを挙げる事ができる。

この中でも脂肪族カルボン酸リチウム、就中酢酸リチウムが好ましい。またその量は芳香族ジカルボン酸成分に対し0.03~0.4モル%、特に0.1~0.3モル%が好ましく用いられる。

またカルシウム化合物としては、やはりエステル化またはエステル交換反応生成物に溶解するものなら特に制限は無く、例えば酢酸、プロピオン酸、酪酸の如き脂肪族カルボン酸の塩、安息香酸、p-メチル安息香酸の如き芳香族カルボン酸の塩、更にエチレングリコール、プロピレングリコール等のカルシウムグリコラートを挙げる事ができる。この中でも脂肪族カルボン酸カルシウム、特に酢酸カルシウムが好ましく用いられる。また該カルシウム化合物の量は芳香族ジカルボン酸成分に対し0.05~0.3モル%、特に0.08~0.15モル%が好ましく用いられる。

リン化合物としては上述の金属化合物と反応してその一部または全部をリン酸塩または重リン酸塩の誘導体に転化できるものならば如何なる化合物でも良いが、特にリン酸、リン酸のトリアルキルエステル、リン酸の部分アルキルエステル、重リン酸、重リン酸のトリアルキルエステル及び重リン酸の部分アルキルエステルが

物とリン化合物から得られる析出粒子が生成するポリエステル重縮合反応を、析出粒子の核の発生及び成長を左右し、且つバッチ毎の析出粒子量を不確定にする残存ポリエステルの存在しない条件下で行うことにある。

回分法の例としては以下のような方法を挙げることができる。

- ① エステル化またはエステル交換反応槽と重縮合槽とが一對となつている場合
- ② エステル化またはエステル交換反応槽と複数の重縮合槽とが組になつている場合。

いずれにしても本発明は重縮合槽で繰り返し重縮合反応を行なう場合に適用されるものである。

本発明でいう残存ポリエステルとは新たに製造するポリエステルと同一組成のポリエステルであるのが通常であるが、異なつていてもよい。またこの残存ポリエステルの量は新たに得られるポリエステル重量に対し通常1~10重量%である。

好ましく用いられる。

これらリン化合物の添加量は該金属化合物の合計量に対し0.1~3倍当量、好ましくは0.3~2倍当量用いられる。

なおここで金属化合物に対するリン化合物の当量比は以下の式

$$\frac{P}{Ca + \frac{1}{2} Li}$$

(式中、P、Ca及びLiはそれぞれリン化合物、カルシウム化合物及びリチウム化合物のモル数を示す。)

で表わされる。

以上のようにリチウム化合物またはカルシウム化合物あるいはその両方を使用し、リン化合物を併用することにより、粒子中に、使用した金属元素及びリン元素を含有する析出粒子が得られる。

本発明においてもこのような析出粒子を含有するポリエステルを製造する方法が利用されるが、本発明の特徴は、回分法において金属化合

この残存ポリエステルの解重合するには、エチレングリコール、ビス(γ-ヒドロキシエチル)テレフタレート及びそのオリゴマーから選ばれる化合物の一種以上と共に加熱するのが良いが、例えば次の方法を好適に挙げることができる。

- ① 残存ポリエステルの存在する高温の重縮合槽に、残存ポリエステルの0.05~5倍重量程度、好ましくは0.1~2倍重量のエチレングリコールを添加し230~280℃の範囲に15分間~2時間程度、好ましくは20分間~40分間保持し解重合を行なう。
- ② 残存ポリエステルに対し1~20倍重量程度のビス(γ-ヒドロキシエチル)テレフタレートまたはそのオリゴマーを加え230~260℃の範囲に15分間~1時間程度、好ましくは20分間~40分間保持し解重合を行なう。

この場合次に重合すべきエステル化又はエステル交換反応終了物の一部または全部を用い

て解重合を行なつてもよいことは勿論である。

このようにして重合槽に残存する前回バッチのポリエステル解重合を行なうことができるが、これらの中でも特に前者の方法が好ましい。というのは少量のエチレングリコールを添加するだけであるので操作が簡単であるし、また後者の場合にはしばしばビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレートまたはそのオリゴマーに金属化合物が含まれているので高温に保持するとそのオリゴマーの金属塩が析出してしまふことがあるからである。

本発明においては残存ポリエステルの解重合が見かけ上終了した後も更に一定時間反応を進め、次の析出粒子の核の発生や成長に関与する残存ポリエステル中に存在する析出粒子をほとんど完全に分解しておくことが望ましい。

本発明においては解重合後に存在するビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレートまたはそのオリゴマーを重縮合槽から排出することなく、次の重合反応を行なう。

ため、磁気テープ用をはじめとする数多くの用途に用いることができる。

またフィルムとした時透明性の低下が少いため、滑り性と透明性との関係が重要視される分野、例えば製版用、転写マーク用、金銀糸用、マイクロフィルム用等に好適に用いることができる。

以上詳述したように、本発明は回分法でポリエステルを製造するに際し残存ポリエステルの解重合し、次の析出粒子生成時にほとんど影響を与えないようにした後、リン化合物を添加し系内に溶存する金属化合物と反応させるなら、いずれの場合も、粗大粒子の無い均一で微細な表面構造を有するポリエステルフィルムが再現性良く得られるので工業的価値は大きい。

以下実施例に基いて本発明を更に詳細に説明する。

なお実施例及び比較例中「部」とあるは「重量部」を示す。また用いた測定法を次に示す。

従つてポリエステルの製造の運転を円滑に行なうことに関して何らの支障も無い。

本発明における今一つの特徴は、残存ポリエステル解重合後リン化合物を添加する。添加時期は残存ポリエステル解重合後、エステル化またはエステル交換反応生成物を重合槽に導入する際同時に、または導入後添加するのが好ましい。

また本発明で用いられるリン化合物は通常2~30重量/重量%濃度のエチレングリコール溶液として添加されるが、二種以上を使用する場合はこれらを均一に攪拌混合し溶解させた後添加するのが良い。

なお本発明においては、エステル化もしくはエステル交換反応および重縮合反応は通常の反応条件を採用できる。

本発明により得られるポリマー中には常に一定粒径、一定量の析出粒子が含有されており、該ポリエステルを用いて得られるフィルムは優れた滑り性を有ししかもその値が安定している。

#### 溶液ヘーズ

ポリエステル2.7gを四塩化エタン/フェノールの<sup>4</sup>/<sub>8</sub>(重量比)混合溶液20mlに加え約110℃で1時間加熱溶解後冷却し、該溶液の一部を石英ガラス製厚さ10mmのセルに採取し、積分球式ヘーズメーター(日本精密光学機製SRタイプ)を用い550nmの波長で測定する。

一般に析出粒子の粒子径が大きいほど、また析出粒子量が多いほどこの値が高くなる。

#### 析出粒子量の測定

ポリエステル100gに0-クロロフェノール1.0gを加え120℃で3時間加熱した後、ベックマン製超遠心機L3-50を用い30,000rpmで40分間遠心分離を行ない得られた粒子を100℃で真空乾燥する。

該粒子を走査型差動熱量計にて測定した時、ポリマーに相当する融解ピークが認められる場合には該粒子に0-クロロフェノールを加え加熱冷却後再び遠心分離操作を行なう。融解ピークが認められなくなつた時該粒子を析出粒子と

する。通常速心分離操作は2回で足りる。

#### 析出粒子径の測定

ポリマーをブレバートにはさみ溶融後顕微鏡にて平均粒径を測定した。平均粒径は等価球に換算し直径で示した。

#### 摩擦係数

ASTM D1894-63の方法を参考にしてテープ状のサンプルで測定できるよう改良したもので、測定は温度 $21 \pm 2^\circ\text{C}$ 、湿度 $65 \pm 5\%$ の雰囲気下で行ない、測定条件は引っぱりスピード $40 \text{ mm}/\text{分}$ 、チャートスピード $120 \text{ mm}/\text{分}$ としサンプルの大きさとしては幅 $15 \text{ mm}$ 、長さ $150 \text{ mm}$ のものをを用いた。

なお滑り性は摩擦係数の大小で示した。

#### フィルムヘーズ

フィルムの透明性をASTM D1003-61の方法に従い、日本電色製濁度計NDH-2A型を用いて測定した。

#### 極限粘度

ポリエステル100部を四塩化エタン/フェノールの1/1(重量比)混合溶液10ccに加え

を添加した後常法に従って重合した。

即ち三酸化アンチモン添加後100分で系内の温度を $235^\circ\text{C}$ から $285^\circ\text{C}$ にまで昇温し、一方圧力は常圧より徐々に減じ $15 \text{ mmHg}$ に達せしめた。以後も圧力は徐々に減じ最終的に $1 \text{ mmHg}$ 以下とした。4時間後系内を常圧に戻しポリマーを吐出した。

この時のポリマーの極限粘度は $0.68$ であり、その高粘性のために重縮合槽には第2回目の反応で生成するポリマーに対し $6\%$ にあたるポリマーが残ってしまった。

次に第2回目の重合を行なう前に、この残存ポリマーの解重合を行なった。

即ち重縮合槽の内温を $270^\circ\text{C}$ まで降温した後エチレングリコール6部を加え系を閉じ $240 \sim 250^\circ\text{C}$ に保持しつつ30分間解重合を行なった。30分後重縮合槽内部を観察した所、壁面はもちろん攪拌翼上にも残存ポリマーは全く認められなかった。

一方エステル交換反応槽では第1回目と全く

約 $110^\circ\text{C}$ で1時間加熱溶解後、 $30.0^\circ\text{C}$ で測定した。

#### 実施例1

(ポリエステル1の製造)

ジメチルテレフタレート100部、エチレングリコール75部、酢酸リチウム二水塩 $0.15$ 部及び酢酸カルシウム二水塩 $0.11$ 部をエステル交換反応槽にとり、加熱昇温すると共にメタノールを留去させエステル交換反応を行なった。

反応開始温度は $150^\circ\text{C}$ とし、反応開始後4時間を要して $235^\circ\text{C}$ に達せしめ、実質的にエステル交換反応を終了せしめた。

次にこのエステル交換反応終了物を重縮合槽に移送した後10分後にエチレングリコール1.3部に溶解したトリエチルホスフェート $0.32$ 部を添加した。この場合リチウム及びカルシウム化合物の合計量に対するリン化合物の量は1.3倍当量となる。

リン化合物添加後も攪拌を続け、更に10分後重縮合槽として三酸化アンチモン $0.04$ 部

同じ反応を行ない得られた反応生成物を、解重合後内温を $235^\circ\text{C}$ とした重縮合槽に移送した。

次いで第1回目の重合と同じ操作を行い、第2回目のポリマーを得た。

以下、残存ポリマー量を変更する他はこの重合方法と同様にて合計4回繰り返して重合を行なった。

(ポリエステル中の析出粒子)

得られたポリエステルの溶液ヘーズ及び該ポリエステル中の析出粒子の平均粒径、粒子量を測定し結果を第1表に示したが、全て実質的に変化がなかった。

(ポリエステルフィルムの製造)

得られたポリマーを $290^\circ\text{C}$ で押出機よりシート状に押し出し急冷して無定形シートとしたのち、 $95^\circ\text{C}$ で縦及び横方向に各々3.5倍に延伸し熱処理を行なつて厚さ $124 \mu$ のフィルムを得た。

得られたフィルムの摩擦係数及びフィルムヘーズの測定結果を第1表に示すが第2回目以降

は実質的に変化がなかつた。

#### 実施例 2

実施例 1 のポリエステルの製造において第 1 回目の重合を実施例 1 と全く同様に行なつた。

この時重縮合槽には第 2 回目の反応で生成するポリマーに対し 6 % にあたるポリマーが残存していたが、第 2 回目の重合を行なう前にこの残存ポリマーを次の方法により解重合した。

即ち、第 2 回目の重合のためにエステル交換反応槽で第 1 回目と全く同じ反応を行なつた反応生成物を全量重縮合槽に移し、235℃で30分間攪拌を続け解重合を行なつた。

次に、トリエチルホスフエート 0.32 部を添加し、更に 10 分後三酸化アンチモン 0.04 部を添加した後、実施例 1 と同様に常法に従つて第 2 回目の重合を行なつた。

以下、残存ポリマー量を変更する他はこの重合方法と同様にして合計 4 回繰り返して重合を行なつた。

得られたポリエステル及び該ポリエステルか

ら実施例 1 と同様にして得られたポリエステルフィルム of 測定結果を第 1 表に示したが、全て実質的に変化が認められなかつた。

#### 比較例 1

実施例 1 において、第 2 回目の重合を通常採られている条件下、即ち第 1 回目の残存ポリマーが充分解重合する前に第 2 回目のリン化合物を添加する方法で行なつた。

即ち第 1 回目の残存ポリマー 6 % が存在している重縮合槽に第 2 回目のエステル交換終了物を移送した後 10 分後にトリエチルホスフエートを、更に 10 分後三酸化アンチモンを添加し実施例 1 と同様に常法に従つて第 2 回目の重合を行なつた。

以下残存ポリマー量を第 1 表に示した量とする他はこの重合方法と同様にして合計 4 回繰り返して重合を行なつた。

得られたポリエステル及び該ポリエステルから実施例 1 と同様にして得られたポリエステルフィルム of 測定結果を第 1 表に示したが、この

場合残存ポリエステルの影響のために得られるポリマーの物性が同一ではなく、また該ポリエステルから得られたフィルムの滑り性や透明性がバッチ毎に異なる他、析出粒子の平均粒径も変化していた。

即ち溶液ヘーズの高いポリエステルから得られたフィルム中の析出粒子はより大きく、従つてフィルム表面は粗面化しており一定の特性を有するフィルムを得ることができなかつた。



第 1 表

	重合回数	前 バッチの 残存ポリマー	ポリマー物性			フィルム物性	
			溶液ヘーズ	析出粒子量	析出粒子の 平均粒径	摩擦係数	フィルム ヘーズ
実施例 1	1 回 目	0 wt%	35 %	0.39 wt%	1.0 $\mu$	0.39	7.6 %
	2 "	6	35	0.39	"	0.39	7.5
	3 "	3	36	0.40	"	0.38	7.5
	4 "	10	33	0.38	"	0.40	7.4
実施例 2	1 回 目	0	34	0.39	1.0	0.39	7.6
	2 "	6	35	0.40	"	0.38	7.6
	3 "	2	37	0.41	"	0.38	7.7
	4 "	1	36	0.40	"	0.39	7.5
比較例 1	1 回 目	0	33	0.38	1.0	0.40	7.4
	2 "	6	17	0.20	0.5	0.47	4.6
	3 "	8	30	0.33	0.8	0.43	6.4
	4 "	4	21	0.24	0.6	0.45	5.0